

Journal of Organometallic Chemistry, 394 (1990) 37–44
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 20747

La bromodésilylation des fluorovinylsilanes *

Thierry Gouyon, Raymond Sauvêtre * et Jean.-F. Normant

*Laboratoire de Chimie des Organoéléments, Université P. et M. Curie, Tour 44-45, 4 Place Jussieu,
 F-75252 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 29 janvier 1989)

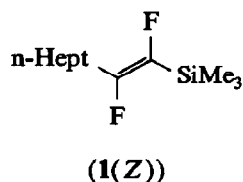
Abstract

The bromodesilylation of (*Z*)-1-silyl 1,2-difluoroalkenes was studied under various conditions. The results were compared with chlorodesilylation of the same vinylsilanes and bromodesilylation of disubstituted vinylsilanes.

Résumé

La bromodésilylation des 1,2-difluoro 1-triméthylsilyl 1-alcènes (*Z*) a été étudiée dans différentes conditions. Plusieurs comparaisons ont pu être effectuées avec la chlorodésilylation de ces vinylsilanes et la bromodésilylation des vinylsilanes disubstitués.

La chlorodésilylation de **1**(*Z*) (chloration de la double liaison suivie d'une élimination de Me₃SiCl) a conduit d'une façon surprenante à une rétention de configuration [1]. Ce résultat nous a incité à étudier la bromodésilylation des mêmes substrats. Par ailleurs, comme la bromodésilylation a été largement étudiée en série hydrogénée [2–13], des comparaisons s'imposaient.



* Dedicated to Professor F.G.A. Stone on the occasion of his 65th birthday.

A. Cas du 1,2-difluoro 1-triméthylsilyl 1-nonène 1(Z)

1. Résultats

Les premiers essais de bromation ont été effectués dans CCl_4 , solvant couramment utilisé pour l'addition d'halogènes sur les alcènes. La désilylation a été effectuée par une solution commerciale de $\text{Bu}_4\text{NF}/\text{THF}$, réactif qui permet de travailler en milieu homogène, contrairement au fluorure de potassium peu soluble. Les conditions opératoires et les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1. Le produit 4 obtenu peut être purifié sur colonne de silice ou distillé. Ces traitements entraînent la plupart du temps des variations du rapport E/Z (isomérisation) et une baisse du rendement.

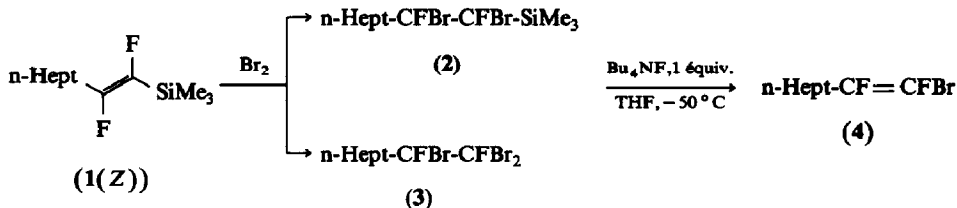
2. Discussion

Dans CCl_4 au-dessus de 0°C , l'addition est de façon uniforme anti à 90%. La bromodésilylation par Bu_4NF est une anti-élimination hautement spécifique. Le passage d'un solvant apolaire à un solvant polaire entraîne la formation de nombreuses impuretés.

Différents mécanismes ont été démontrés pour la bromation d'une double liaison ou d'un vinylsilane et peuvent être avancés ici. Une *anti*-addition majoritaire dans CCl_4 résulte de la formation d'un intermédiaire bromonium ponté analogue à celui

Tableau 1

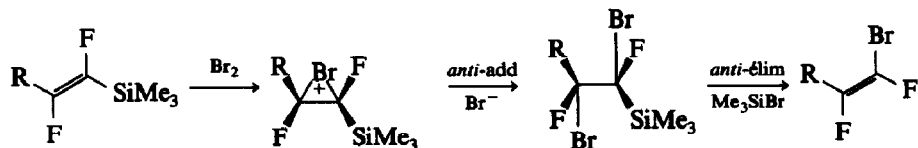
Bromodésilylation du 1,2-difluoro 1-triméthylsilyl 1-nonène 1(Z)



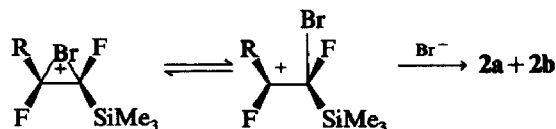
Essai	Première étape: bromation			Répartition ^b (%) des produits		4(E/Z)
	Solvant	Conditions opératoires ^a	2a/2b ^c	3	Autres	
1	CCl_4	40°C , 3 h 20	91/9 100			85/15
2	CCl_4	0°C , 2 h 15	90/10 100			90/10 ^d
3	CCl_4	-20°C , 3 h	69/31 85-90	10-15		80/20
4	CH_2Cl_2	0°C , 2 h	72/28 42	41	16 ^e	~ 50/50
5	CH_2Cl_2	-20°C , 3 h 30	63/37 35	57	8 ^f	~ 50/50

^a Tous les essais sont effectués avec 2 équivalents de brome, sauf l'essai 4 (1.0 équiv.). ^b Déterminée par RMN ^{19}F . ^c 2a produit d'*anti*-addition, 2b produit de *syn*-addition. ^d Rendement en produit distillé: 82%. ^e n-Hept-CFBr-CHBr (6). ^f n-Hept-CF=CFSiMe₃ (1(E)).

postulé à l'origine pour les alcènes par Roberts et Kimball [14].



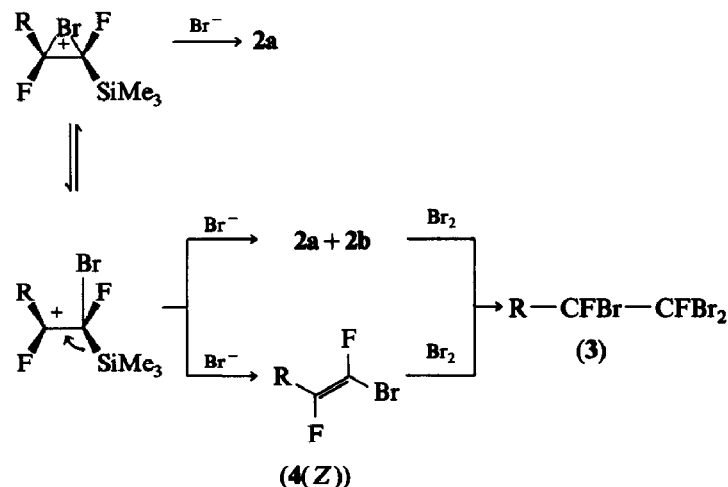
Cependant, il est sûrement plus juste de penser que l'ion bromonium cyclique est en équilibre avec un carbocation stabilisé par effet β du silicium.



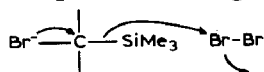
(addition non spécifique)

Différents facteurs peuvent être avancés en faveur de ces intermédiaires qui font intervenir une stabilisation par un groupe voisin. Des ions bromonium rendent très souvent compte des résultats stéréochimiques observés et ont pu être isolés dans des cas particuliers [15,16]. Cependant, un groupe triméthylsilyle stabilise mieux un carbocation en β qu'un atome de brome [17]. Cette stabilisation a été observée et a même conduit dans des cas particuliers à la formation d'un intermédiaire de type silacyclopropénium et à la migration de ce groupe [18,19]. Cependant, il est maintenant généralement admis que l'effet β du silicium est le résultat d'une interaction entre une orbitale p vide du carbone et une liaison C-Si parallèle plutôt que de la formation d'une entité cyclique [20].

Lorsque la réaction est effectuée dans CH_2Cl_2 , l'addition est beaucoup moins sélective et il y a formation en quantité très importante d'un produit tribromé 3 même lorsqu'une quantité stoechiométrique de brome est employée. Ceci a été vérifié en synthétisant indépendamment 3 par bromation de 4. Dans ce solvant le carbocation est plus stable et il y a compétition entre plusieurs voies.

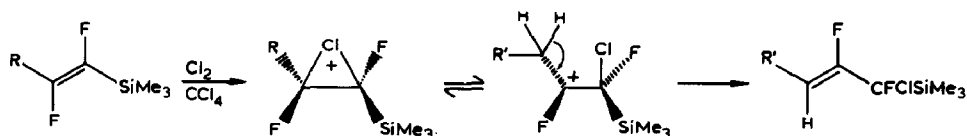


Bien que 4 n'ait pu être détecté, on ne peut écarter la possibilité de son intervention en tant qu'intermédiaire. D'autre part, 3 peut également être formé par remplacement du groupe triméthylsilyle par un atome de brome selon:



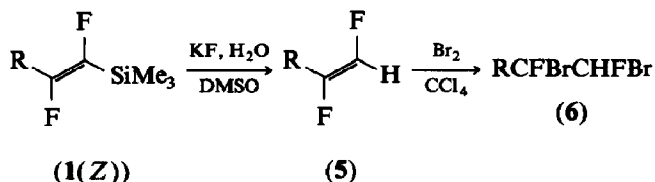
Cette possibilité a déjà été invoquée dans la bromodésilylation des vinylsilanes trisubstitués [9].

La faible sélectivité de cette bromation dans CH_2Cl_2 peut aussi s'expliquer par une isomérisation partielle du vinylsilane de départ. Une autre observation plaide en faveur du passage par un ion bromonium dans CCl_4 : la chlorodésilylation de **1(Z)** dans CCl_4 à $+20^\circ\text{C}$ [1] a conduit majoritairement (55%) à un produit dont l'analogie bromé n'a pas été observé ici.



Ceci est en accord avec le fait que le brome est un meilleur atome pontant ou groupe voisin que le chlore. Les différences observées au cours des réactions de chloration et de bromation des fluorovinylsilanes s'expliquent par une modification de la vitesse des diverses étapes: la plus grande électrophilie de Cl^+ rend l'étape de l'halogénéation plus rapide tandis que la plus grande nucléophilie de Br^- est responsable d'une attaque plus rapide sur l'intermédiaire cationique, la rotation de la liaison carbone-carbone n'ayant alors pas le temps de se faire.

Notons enfin que la structure du composé **6** a été confirmée en le synthétisant indépendamment par protodésilylation de **1(Z)** suivie d'une bromation du 1,2-difluoroalcène **5** selon:



B. Cas du 1,2-difluoro 1-triméthylsilyl 2-phényl éthylène **7(Z)**

1. Résultats

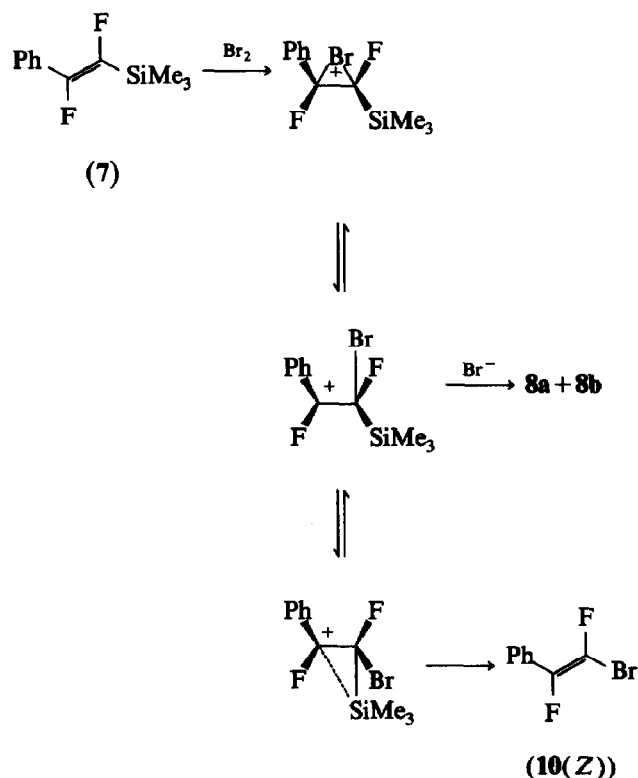
La bromation des β -triméthylsilylstyrènes *Z* et *E* a été bien étudiée et constitue un des rares cas de *syn* addition. Il était donc intéressant de l'étudier en série fluorée, les effets observés étant souvent différents, voire opposés. Les conditions opératoires et les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

Le produit **10** n'a pu être isolé pur en raison de sa sensibilité à l'air humide: apparition de signaux à $+80$ ppm (RMN ^{19}F) et à 1810 et 1850 cm^{-1} (IR). Ces signaux sont caractéristiques des fluorures d'acides.

2. Discussion

La stéréochimie de l'addition dépend avant tout de la température; dans un intervalle relativement étroit, elle est en effet inversée quand on passe de -20 à $+25^\circ\text{C}$. En dehors de cet intervalle, le rapport *anti*-addition/*syn*-addition varie peu. Cependant, à froid dans CH_2Cl_2 , la substitution électrophile spécifique, sans devenir prépondérante, est favorisée. Ces résultats suggèrent l'existence de phénomènes compétitifs dont les vitesses sont assez proches.

La formation d'un ion bromonium n'est pas à écarter mais ne peut être invoquée pour expliquer la stéréochimie majoritairement *syn* observée à froid. En revanche, un carbocation benzylique est stabilisé d'une part par résonance et d'autre part par l'effet β du silicium. Il y a compétition entre l'attaque de Br^- sur le carbocation et la rotation de la liaison carbone-carbone permettant au groupe triméthylsilyl de stabiliser le cation benzylique par un intermédiaire ponté ou par hyperconjugaison [20]. Une rotation de la liaison carbone-carbone plus rapide que l'attaque de Br^- a déjà été suggérée pour expliquer la stéréochimie majoritairement *syn* de la bromation du 2-t-butylstyrène *Z* dans CCl_4 à 0°C [21]. A plus haute température, la vitesse d'attaque de Br^- est plus grande que la vitesse de rotation, donnant majoritairement une *anti*-addition. Cette interprétation est compatible avec la formation spécifique de **10(Z)** à basse température dans CH_2Cl_2 selon un processus identique à celui proposé pour la bromodésilylation de **1(Z)**.

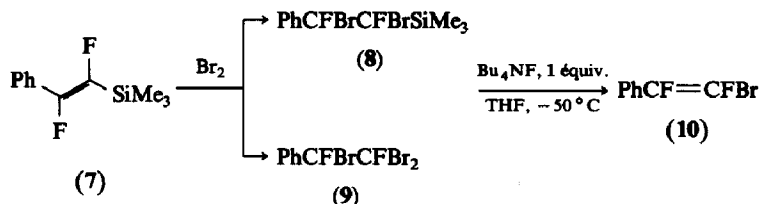


Conclusion

Cette étude de la bromodésilylation des fluorovinylsilanes est une illustration de l'influence du fluor. De nombreux phénomènes et paramètres théoriques et expérimentaux interviennent et rendent difficiles les contrôles de la réaction et l'obtention de composés chimiquement et stéréochimiquement purs. En particulier, la bromodésilylation des fluorovinylsilanes avec un groupement alkyle primaire s'effectue avec inversion de la configuration, contrairement à la chlorodésilylation. Cependant, cette réaction a permis de décrire et de préparer des bromures vinyliques difluorés majoritairement (*E*) (75–90%).

Tableau 2

Bromodésilylation du 1,2-difluoro 1-triméthylsilyl 2-phényl éthylène (7(Z))



Essai	Première étape: bromation				10 (E/Z) Rdt.(%) en produit brut sur les 2 étapes		
	Solvant	Conditions opératoires ^a	Répartition ^b (%) des produits				
			8a/8b ^c	7		9	10(Z)
1	CCl ₄	55 °C, 2 h 30	79/21 100 ^d			77/23 68	
2	CCl ₄	25 °C, 1 h 30	77/23 100			23/77 ^e 55	
3	CCl ₄	0 °C, 1 h 30	43/57 93	3		34/66 ^e 76 ^f	
4	CCl ₄	-20 °C, 1 h 40	24/76 100			22/78 58	
5	CH ₂ Cl ₂	-20 °C, 1 h 10	22/78 88		10	2	19/81 81 ^g
6	CH ₂ Cl ₂	-50 °C, 1 h	22/78 69	6		25	15/85 74 ^f
7	CH ₂ Cl ₂	-80 °C, 1 h	18/82 71	5		24	13/87 93 ^f

^a Tous les essais ont été effectués avec 1.4 équiv. de brome, excepté les essais 6 et 7 (1.2 équiv.).

^b Déterminée par RMN ¹⁹F. ^c 8a produit d'*anti*-addition, 8b produit de *syn*-addition. ^d Produit purifié sur colonne de silice (Rdt. 79%). ^e Une bromodésilylation non spécifique de 8 se produit lors de l'évaporation des solvants si la température est supérieure à 40 °C. Ce produit n'est donc pas distillé.

^f Contient 3 à 5% de 7. ^g Contient 3% de 9.

Partie expérimentale

Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées sur un appareil Carlo Erba 4100 équipé d'une colonne en verre SE 30 10%, 80–100 mesh de 1.5 m. Les spectres IR ont été effectués en film entre pastilles de NaCl sur un spectromètre Perkin Elmer 457. Les spectres RMN ont été enregistrés sur appareils Jeol FX 90 Q et Bruker AC 200 (CDCl₃, TMS, δ(ppm), *J* (Hz) pour ¹H et ¹³C; C₆H₅CF₃, δ (ppm), *J* (Hz) pour ¹⁹F). Le chlorotrifluoroéthylène a été fourni par la firme Atochem.

Les difluorovinylsilanes 1(Z) et 7(Z) sont préparés selon la référence 22. Le 1,2-dibromo 1,2-difluorononane (6) est obtenu par bromation du 1,2-difluoro 1-nonène (5, préparé selon la référence 22) en suivant le mode opératoire général de la bromation (1.2 équiv. de Br₂, CCl₄, 40 °C, 2 h).

Mode opératoire de la bromation

Une solution à 10% de brome dans CCl₄ (ou CH₂Cl₂) est ajoutée lentement à une solution du difluorovinylsilane (10⁻³ mol) dans 15 cm³ du même solvant, agitée

à la température voulue. L'agitation est poursuivie pendant la durée nécessaire pour atteindre le temps de réaction indiqué dans les tableaux. Le solvant est ensuite éliminé directement à l'évaporateur rotatif pour obtenir l'adduct brut. Après analyse (RMN ^{19}F), ce brut est filtré sur colonne de silice pour éliminer les éventuels résidus et polymères avec le cyclohexane comme éluant. Le produit obtenu après évaporation du solvant est distillé sous pression réduite ou utilisé sans autre purification pour l'étape suivante.

Mode opératoire de la désilylation

Une quantité stoechiométrique de $\text{Bu}_4\text{NF}/\text{THF}$ 1 N, solution commerciale, est ajoutée à la solution de l'adduct (2 ou 8) dans le THF (10 cm^3/g) maintenue par un bain d'azote liquide à -50°C dans un tétracol. Le mélange est agité pendant 40 min puis hydrolysé à froid par 25 cm^3 d' H_2SO_4 à 25%. On laisse remonter la température. Après extraction (éther), neutralisation (solution saturée de NaHCO_3), lavage (solution saturée de NaCl), séchage (MgSO_4) et évaporation du solvant, le produit obtenu est purifié sur colonne de silice avec du cyclohexane comme éluant.

Principales caractéristiques des produits obtenus

Les rapports entre les produits de syn et d'anti-addition et entre les isomères Z et E sont déterminés par RMN ^{19}F . De plus, dans le cas de 10, le rapport a également été déterminé en CPV.

1,2-Dibromo 1,2-difluoro 1-triméthylsilyl nonane (2, *n*-Hept- $\text{CF}^1\text{BrCF}^2\text{BrSiMe}_3$). Eb. $106\text{--}109^\circ\text{C}/0.5\text{ mmHg}$ (2a/2b 90/10). Masse (70 eV) $m/e(\%)$: 313(3), 240(31), 212(5), 199(8), 150(9), 139(14), 73(100), 43(65). RMN ^{13}C (seul 2a est décrit): -0.7 , 14.3 , 22.8 , 24.8 (d, $^3J(\text{CF})$ 3.1), 29.3 , 32.0 , 40.6 (d, $^2J(\text{CF})$ 20.3), 112.0 (dd, $^1J(\text{CF})$ 283, $^2J(\text{CF})$ 23.4), 115.2 (dd, $^1J(\text{CF})$ 278, $^2J(\text{CF})$ 38.3). RMN ^{19}F : 2a -40.7 (dd, F^1) $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 28.6, $^3J(\text{F}^1\text{H})$ 37.8, -69.7 (d, F^2) $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 28.6; 2b -43.7 (dd, F^1) $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 23.6, $^3J(\text{F}^1\text{H})$ 40.8, -70.3 (d, F^2) $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 23.6.

1,1,2-Tribromo 1,2-difluoro nonane (3, *n*-Hept- $\text{CF}^1\text{BrCF}^2\text{Br}_2$). RMN ^{19}F : -46.1 (dd, F^1) $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 25.9, $^3J(\text{F}^1\text{H})$ 38.2, $+1.5$ (d, F^2) $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 25.9. RMN ^{13}C : 14.3 , 22.9 , 25.2 (d, $^3J(\text{CF})$ 2.7), 29.3 , 32.0 , 39.5 (d, $^2J(\text{CF})$ 20.2), 98.4 (dd, $^1J(\text{CF})$ 326, $^2J(\text{CF})$ 33.6), 112.0 (dd, $^1J(\text{CF})$ 268.5, $^2J(\text{CF})$ 24.8.

1,2-Difluoro 1-bromo 1-nonène (4, *n*-Hept- $\text{CF}^1=\text{CF}^2\text{Br}$). Eb. $81^\circ\text{C}/10\text{ mmHg}$. IR: 1705 cm^{-1} (intense). Masse (70 eV) $m/e(\%)$: 242(9), 168(5), 157(26), 139(8), 131(20), 43(100). RMN ^{19}F : Z -75.7 (dt, F^1) $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 133.5, $^3J(\text{F}^1\text{H})$ 22.1, -63.1 (dt, F^2) $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 133.5, $^4J(\text{F}^2\text{H})$ 5.3. E -64.4 (dt, F^1) $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 13.7, $^3J(\text{F}^1\text{H})$ 22.1, -45.0 (dt, F^2) $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 13.7, $^4J(\text{F}^2\text{H})$ 2.3.

1,2-Dibromo 1,2-difluoro nonane (6, *n*-Hept- $\text{CF}^1\text{BrCF}^2\text{HBr}$). Eb. $48\text{--}50^\circ\text{C}/0.5\text{ mmHg}$ (2 diastéréoisomères D^1/D^2 65/35). RMN ^1H : D^1 6.6 (dd, H) $^2J(\text{HF}^2)$ 48.1, $^3J(\text{HF}^1)$ 5; D^2 6.5 (dd, H) $^2J(\text{HF}^2)$ 48.1, $^3J(\text{HF}^1)$ 10. RMN ^{19}F : D^1 -49 (m, F^1), -79.3 (d, F^2) $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 31.3, $^2J(\text{F}^2\text{H})$ 48.1; D^2 -52.1 (m, F^1), -78.5 (dd, F^2) $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 24.4, $^2J(\text{F}^2\text{H})$ 48.1. RMN ^{13}C : 14.0 , 22.6 , 24.2 (d, $^3J(\text{CF})$ 2.7), 29.1 , 31.7 , 38.1 (d, $^2J(\text{CF})$ 20.1), 94.4 (dd, $^1J(\text{CF})$ 261, $^2J(\text{CF})$ 34.2), 108.1 (dd, $^1J(\text{CF})$ 260.5, $^2J(\text{CF})$ 24.8).

1,2-Difluoro 1,2-dibromo 1-triméthylsilyl 2-phényl éthylène (8, $\text{PhCF}^1\text{BrCF}^2\text{BrSiMe}_3$). Eb. $100\text{--}102^\circ\text{C}/0.5\text{ mmHg}$. Masse (70 eV) $m/e(\%)$: 293(40), 288(47), 218 (33), 199 (52), 139 (16), 115(30), 81(31), 77(100), 73(69). RMN ^{19}F : 8a -47.3 (d, F^1) $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 31.3, -71.7 (d, F^2) $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 31.3. 8b -46.7 (d, F^1)

$^3J(F^1F^2)$ 39.7, -72.2 (d, F^2) $^3J(F^2F^1)$ 39.7. RMN ^{13}C : -0.8 (8a) et -1.7 (8b), 109.6 (dd, $^1J(CF)$ 255, $^2J(CF)$ 24.0), 111.8 (dd, $^1J(CF)$ 280, $^2J(CF)$ 44.3).

1,1,2-Tribromo 1,2-difluoro 2-phényl éthane (9, $PhCF^1BrCF^2Br_2$). RMN ^{19}F : -47.8 (d, F^1) $^3J(F^1F^2)$ 31, -0.5 (d, F^2) $^3J(F^2F^1)$ 31.

1,2-Difluoro 1-bromo 2-phényl éthylène (10, $PhCF^1=CF^2Br$). Eb. $38-39^\circ C/0.7$ mmHg. IR: 1670 cm^{-1} (large, intensité moyenne) RMN ^{19}F : Z -53.7 (d, F^1) $^3J(F^1F^2)$ 133.5, -78.9 (d, F^2) $^3J(F^2F^1)$ 133.5. E -37.4 (d, F^1) $^3J(F^1F^2)$ 11.4, -58.8 (d, F^2) $^3J(F^2F^1)$ 11.4.

Remerciements

Nous remercions le CNRS pour son aide financière (D0473) et la firme Atochem pour la fourniture de chlorotrifluoroéthylène.

Bibliographie

- 1 F. Tellier, R. Sauvêtre, J.F. Normant, J. Organomet. Chem., 362 (1989) 23.
- 2 A.W.P. Jarvie, A. Holt, J. Thompson, J. Chem. Soc. B, (1969) 852.
- 3 J.J. Eisch, M.W. Foxton, J. Org. Chem., 36 (1971) 3520.
- 4 K.E. Koenig, W.P. Weber, Tetrahedron Lett., (1973) 2533.
- 5 R.B. Miller, T. Reichenbach, Tetrahedron Lett., (1974) 543.
- 6 A.G. Brook, J.M. Duff, W.F. Reynolds, J. Organomet. Chem., 121 (1970) 293.
- 7 R.B. Miller, G. McGarvey, Synth. Comm., 7 (1977) 475.
- 8 R.B. Miller, G. McGarvey, J. Org. Chem., 43 (1978) 4424.
- 9 T.H. Chan, P.W.K. Lau, W. Mychajlowskij, Tetrahedron Lett., (1977) 3317.
- 10 R.B. Miller, G. McGarvey, J. Org. Chem., 44 (1979) 4623.
- 11 K. Tamao, M. Akita, K. Maeda, M. Kumada, J. Org. Chem., 52 (1987) 1100.
- 12 M. Masnyk, J. Fried, Tetrahedron Lett., (1989) 3247.
- 13 M.A. Brook, M.A. Hadi, A. Neuy, J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1989) 957.
- 14 I. Roberts, G.E. Kimball, J. Am. Chem. Soc., 59 (1937) 947.
- 15 J. Strating, J.H. Wieringa, H. Wynberg, J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1969) 907.
- 16 G.A. Olah, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12 (1973) 207.
- 17 L.H. Sommer, G.A. Braugham, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 3346.
- 18 M.A. Cook, C. Eaborn, D.R.M. Walton, J. Organomet. Chem., 24 (1970) 301.
- 19 A.J. Bourne, A.W.P. Jarvie, J. Organomet. Chem., 24 (1970) 335.
- 20 T.G. Traylor, W. Hanstein, H.J. Bernin, N.A. Clinton, R.S. Brown, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 5715.
- 21 R.J. Abraham, J.R. Monasterios, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I (1973) 1446.
- 22 S. Martin, S. Sauvêtre, J.F. Normant, J. Organomet. Chem., 264 (1984) 155.